

Recenzja rozprawy doktorskiej  
Pani mgr Anny Zywert

„Pigmenty na bazie zeolitów”

Celem nauki jest nie tylko tworzenie „nowego”, ale także - co nie mniej ważne - zrozumienie tego co od dawna istnieje, jest dostępne i wydaje się być powszechnie znane. Odtwarzanie zapomnianych procedur otrzymywania znanych od stuleci produktów będących dorobkiem minionych cywilizacji, poznanie ich budowy i powodów szczególnych właściwości jest jednym z obowiązków współczesnej nauki. Wśród takich produktów ponownie „przywróconych do życia” jest, m.in. *cement romański*, kiedyś w powszechnym użyciu, dziś dzięki odtworzeniu zapomnianych receptur ponownie wytwarzany i stosowany w konserwacji zabytkowych budowli. Innym, jednym z najbardziej jaskrawych przykładów są znane od dziesiątków stuleci pigmenty, kiedyś powszechnie stosowane, dziś będące wciąż przedmiotem intensywnych badań, których celem jest nie tylko poznanie ich struktury, ale zrozumienie i odtworzenie zapomnianych metod otrzymywania. Badania te wynikają zarówno z naturalnej potrzeby wyjaśnienia „nieznanego” jak i znalezienia sposobu, aby ponownie wytwarzać taniej i prościej doskonałe produkty stanowiące intelektualny dorobek człowieka w dalekiej przeszłości. Niebieski pigment, tzw. *Błękit Majów*, jest typowym obiektem tego typu działalności naukowej. Wyjątkowy kolor tego pigmentu oraz duża trwałość i odporność na działanie czynników zewnętrznych były powodem jego powszechnego wykorzystywania już w czasach przedkolumbijskich, w Ameryce Środkowej, w celach zdobniczych oraz w sztuce.

Przedmiotem przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej p. mgr Anny Zywert wykonanej pod kierunkiem prof. Stanisława Kowalaka są badania, **których celem było sprawdzenie czy matryce zeolitowe oraz materiały mezoporowate mogą być efektywnie wykorzystane do otrzymywania trwałych pigmentów na bazie indygo i jego pochodnych**, tj. tioindygo, indygokarminu i leukoindygo. Podjęta praca wymagała nie tylko znajomości struktury *Błękitu Majów*, sposobu wiązania cząsteczek indygo w kanałach naturalnych glin warstwowych, tj. pałgorskitu i sepiolitu, oraz wiedzy o metodzie wytwarzania pigmentu, ale także szerokiej znajomości budowy, sposobów modyfikacji właściwości oraz syntezy nowych, proponowanych do wykorzystania matryc (zeolitów i materiałów pokrewnych). Zdefiniowanie warunków, które decydują o otrzymaniu trwałych, a równocześnie posiadających odpowiedni kolor (i jego intensywność) pigmentów oraz wyjaśnienie specyfiki chemicznego oddziaływania zaokludowanych cząsteczek barwnika z matrycą stanowiło podstawowe zagadnienia badawcze, z którym musiała zmierzyć się w swojej pracy Doktorantka. Zakładając, że właściwości matrycy mogą w istotny sposób wpływać na zmianę stanu elektronowego zaokludowanych w komorach/porach cząsteczek indygooidów, podjęła dodatkowo próby zastosowania sit molekularnych, do których w pozycje jonowymienne wprowadzone zostały kationy różnych metali.

Reasumując, wybór tematu pracy uważam **za wyjątkowo trafny, w pełni uzasadniony**, a przy tym **bardzo ambitny**. Należy równocześnie podkreślić **duże znaczenie praktyczne** uzyskanych wyników, które mogą zostać wykorzystane przy opracowaniu technologii produkcji nowych pigmentów na bazie indygo i jego pochodnych.

Muszę stwierdzić, że rozprawę doktorską p. Anny Zywert czytałem o dużą przyjemnością. Tekst nie jest przeładowany niepotrzebnymi informacjami, a do tego napisany bardzo przejrzysto. Część *Literaturowa* napisana jest ze swadą i wprowadzając na początku czytelnika w świat kolorów w sposób naturalny generuje pytania odnośnie *Błękitu Majów*, pigmentu podziwianego wciąż na wielu rzeźbach i malowidłach ściennych powstałych setki lat wcześniej. Autorce udało się także w sposób bardzo syntetyczny, a przy tym jasny, podać najważniejsze informacje odnośnie materiałów porowatych, w tym te dotyczące struktur wykorzystywanych przez nią w pracy. Kolorowe rysunki, wzory strukturalne indygooidów, w których podkreślono różnice w budowie różnobarwnymi grupami funkcyjnymi, czy wreszcie kolorowe schematy obrazujące sposób lokalizacji cząsteczek barwnika w naturalnych materiałach warstwowych, pozwalają łatwiej zrozumieć i interpretować wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy.

*Cel Pracy* napisany jest jasno, zwięźle i zawiera wszystkie pytania, na które znajdujemy odpowiedź w dalszej części otrzymanego do recenzji tekstu. **Jasne przedstawienie założeń pracy nie tylko ułatwia jej analizę, ale również podświadomie ukierunkowuje czytelnika na samodzielne poszukiwanie odpowiedzi w przedstawianych wynikach.** Wybrane metody badawcze są adekwatne do stawianych pytań i w większości przypadków pozwalają otrzymać na nie jednoznaczne odpowiedzi. Przejrzyste schematy wieloetapowych syntez ułatwiają wyeksponowanie różnic w stosowanych metodach preparatyki pigmentów.

Zdając sobie sprawę z **ogromnej ilości materiału doświadczalnego** stanowiącego podstawę rozprawy, obawiałem się w opisie otrzymanych wyników dziesiątków szczegółów, mniej lub bardziej istotnych, które uczyniłyby tekst mało czytelnym (lub wręcz nieczytelnym). Muszę przyznać, że zaznajomienie się z częścią rozprawy, pt. *Prezentacja Wyników* stanowiło miłe zaskoczenie. Barwne tabele prezentujące kolory otrzymanych preparatów pozwalają na szybką, a przede wszystkim samodzielną analizę wyników dotyczących syntez pigmentów różnymi metodami (bezpośrednia synteza lub posyntezyowa obróbka termiczna), z wykorzystaniem różnych indygooidów oraz różnych materiałów mikro- i mezoporowatych. Konstrukcja tej części pracy jest wyjątkowo logiczna i spójna.

**Praca jest bardzo dobra.** Nie będę przedstawiał szczegółowej analizy poszczególnych części rozprawy, w której byłbym zmuszony do cytowania większości z zawartych tam wniosków, z którymi się w pełni zgadzam. Chciałbym natomiast podkreślić te spośród wyników, które według mnie są największymi osiągnięciami i stanowią o dużej wartości recenzowanej pracy, tj.

- wykazanie, że syntetyczne sita mikro- i mezoporowate oraz naturalne zeolity (klinoptilolit, mordenit) mogą być z powodzeniem wykorzystane jako nowe matryce do otrzymania trwałych pigmentów, o silnym zabarwieniu,
- wykazanie, że sposób wprowadzenia cząsteczek barwnika do kanałów/komór matrycy w decydującym stopniu wpływa zarówno na możliwość otrzymania, jak i jakość pigmentu (barwa, jej intensywność, trwałość). Termiczna inkluzja cząsteczek barwników do wnętrza matrycy powinna być preferowaną formą preparatyki pigmentu,
- zaproponowanie dimetyloformamidu (DMF), jako najbardziej efektywnego rozpuszczalnika do usuwania cząsteczek barwnika niezwiązanych trwale z porowatą matrycą,
- jednoznaczne udowodnienie, że zarówno sama barwa otrzymanego pigmentu, jej trwałość i intensywność, mogą być modyfikowane przez zmianę kationu obecnego w strukturze zeolitu stosowanego jako matryca,

- wykazanie, że na trwałość wiązania cząsteczek barwnika z matrycą ma wpływ nie tylko dopasowanie strukturalne, ale także oddziaływania koordynacyjne z kationami w pozycjach jonowymiennych oraz wiązania wodorowe ze strukturalnymi grupami OH (mostkowymi, jak i silanolowymi),
- poszerzenie gamy wykorzystywanych dotychczas do osadzania cząsteczek barwników indygoიდowych porowatych ciał stałych o materiały typu MOF (szczególnie istotne z uwagi na dotychczasowy brak spektakularnych zastosowań tej ogromnie licznej i strukturalnie zróżnicowanej grupy materiałów).

Uważam, że założony **cel pracy został osiągnięty, a Doktorantka jednoznacznie wykazała możliwości otrzymania trwałych pigmentów na bazie indygo i barwników pochodnych, oraz sit mikro-/mezoporowatych**. Przedłożona do recenzji praca stanowi bardzo obszerne kompendium wiedzy na temat preparatyki takich układów, ich trwałości oraz sposobów wpływania na kolor lub/i jego intensywność - zarówno poprzez zmianę rozmiarów i geometrii kanałów/komór materiałów porowatych, sposobu wprowadzenia cząsteczek barwnika do ich struktury, jak również poprzez wprowadzenie kationów różnych metali w pozycje jonowymienne sita, do którego wprowadzono barwnik. Według recenzenta, praca p. Zywert jest doskonałym przykładem rozprawy akademickiej wykonanej w ośrodku naukowym o ustalonej renomie oraz w grupie badawczej od wielu lat prowadzącej z sukcesem badania nad ściśle zdefiniowaną tematyką badawczą. **Rozprawa zawiera wszystkie elementy dobrej pracy naukowej, tj. jasne sprecyzowanie celu badawczego, wybór metod oraz technik badawczych odpowiednich do uzyskania odpowiedzi na postawione pytania, właściwe zaplanowanie oraz przeprowadzenie prac eksperymentalnych, krytyczną analizę i dyskusję wyników w oparciu o aktualny stan wiedzy w temacie**. Niezwykle istotną cechą recenzowanej pracy doktorskiej, niezbyt często spotykaną w tego typu pracach, jest **możliwość praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników, jako podstawy do projektowania nowych, realnych pigmentów na bazie zeolitów oraz materiałów mezoporowatych**.

Niezależnie od faktu, że **recenzent nie znalazł w tekście żadnych podstaw do postawienia merytorycznych zastrzeżeń**, bardzo szczegółowa lektura rozprawy pozwoliła na sformułowanie kilku pytań i uwag:

- str. 35, linia 1 od góry – „Obecność w szkielecie tetraedrycznie skoordynowanego, trójwartościowego atomu glinu, generuje ładunek ujemny na jego atomie...”. Podobnie, str. 46. linia 4 od dołu – „W szkielecie  $AlPO_4$  ładunek ujemny generowany na tetraedrycznie skoordynowanym trójwartościowym atomie glinu...”. Jak powinna poprawnie brzmieć treść obu zdań?
- str. 60, linie 7 i 8 od góry – co stanowiło zanieczyszczenie naturalnego mordenitu oraz klinoptylolitu? Czy zanieczyszczenia te mogły wpływać na proces wiązania barwnika?
- Rys. 22 + 24 - jaki był powód wprowadzenia etapu suszenia produktów syntezy (pigmentów) w temperaturze pokojowej, skoro kolejnym etapem było ekstrakowanie barwnego produktu przy pomocy DMF?
- str. 68, linia 13 od góry – na jakiej podstawie Autorka stwierdza, że produktem rozpuszczenia izopropanolanu glinu w alkalicznym środowisku jest  $Al(OH)_3$ ? Jaka jest struktura „species” zawierających glin, w środowisku alkalicznym? Czy mówiąc o alkalicznym roztworze glinianu potasu (w tekście mylnie podano *glinianu sodu*) Autorka ma na myśli obecność jonów  $AlO_2^-$ ?

- str. 71, 9 linia od góry – dla jednorodności całości tekstu należałoby skład molowy żeluzostowanego w syntezie materiału  $\text{AlPO}_4$  podać również w postaci tlenkowej (patrz str. 63 i 68). Podobnie, w nieco dowolny sposób podawane są składy żeluzostowanych w syntezie SBA-3 i SBA-15 (dlaczego krzem podawany jest raz jako Si, a raz jako TEOS?),
- str. 92, linia 15 od dołu – Autorka pisze o dwóch, asymetrycznych, rozciągających drganiach wiązań  $\nu_{\text{as C=O}}$ . Jaki jest powód obecności dwóch drgań tego samego typu w widmie IR?
- str. 96, linia 8 od dołu - mimo, że trwałość termiczna indygo jest znacznie wyższa niż stosowane temperatury syntezy zeolitów z barwnikiem (maksimum  $170^\circ\text{C}$ ), Autorka postuluje rozkład cząsteczek indygo na skutek równoczesnego działania silnie alkalicznego środowiska syntezy i temperatury. Czy nie próbowano określić trwałości czystego barwnika jedynie w alkalicznym roztworze (np. NaOH) i temperaturach rzędu  $150^\circ - 170^\circ\text{C}$ ? Tego typu eksperyment mógłby bezpośrednio potwierdzić wysuwaną hipotezę odnośnie mniejszej trwałości indygo w trakcie syntezy zeolitów,
- str. 101, Tabela 7 - wartość stosunku molowego C/N preparatu „zeolit KL (indygo dodane do źródła krzemu) nie wynosi 12.2. Uwzględniając podane %wag. N i C, jest on równy 8.1. W tej sytuacji zbędna jest część tekstu na str. 101, uzasadniająca „nieoczekiwane” odstępstwo od zakładanej wartości C/N dla układu indygo/zeolit KL,
- str. 109, tab.10 oraz str. 110, 2 linia od dołu – prowadząc termiczne wprowadzenie cząsteczek indygo do struktury zeolitu NaX, Autorka stwierdziła, że przemycie przy pomocy DMF prowadzi do całkowitego usunięcia cząsteczek barwnika ze struktury zeolitu. Jako wyjaśnienie swojej obserwacji postuluje: „...dopasowanie geometryczne „gościa” i „gospodarza” nie jest czynnikiem wystarczającym do trwałego związania barwnika, a kationy sodowe w zeolicie X jako elementy wiążące (koordynacyjnie) barwnik nie spełniają takiej roli”. Jak w tym kontekście Autorka wyjaśni zachowanie w znacznym stopniu barwy preparatu SX\_IN (NaX/indygo) po jego odmywaniu w nitrobenzenie, tj, w wyższej temperaturze i przez dłuższy okres w porównaniu z odmywaniem przy pomocy DMF (patrz str. 98, linie 9-11 od góry)? W preparacie tym obecne są również kationy sodowe, a więc także w tym przypadku nie powinno występować silne związanie barwnika z matrycą.

Wymienione wyżej uwagi/pytania **nie wpływają na merytoryczną poprawność interpretacji wyników przeprowadzonych badań**, niemniej mogą wprowadzić – według recenzenta – większą przejrzystość tekstu i wyeliminują błędne (czasem żargonowe) sformułowania.

Mając doświadczenie wynikające z recenzji wielu prac zdaję sobie sprawę, że praktycznie niemożliwym jest przygotowanie tak obszernego tekstu bez pewnej liczby błędów edytorskich. Recenzowana praca – niezależnie od wyjątkowo przyjaznej oraz przejrzystej formy prezentacji wszystkich jej części – nie jest niestety wyjątkiem. Z racji obowiązku recenzenta, poniżej podaje przykłady znalezionych błędów lub niestandardowych sformułowań:

- str. 3, 6 linia od góry – „...zastosowanie zeolitów o różnej geometrii ...”. Geometrii czego, kanałów, komór, kryształów?
- str. 9, linie 8-13 – użyty niewłaściwy przypadek. Właściwe byłoby; „...w wysoce rozwiniętej technologii i medycynie, tj. np. [10]: fotografii i elektrofotografii, termalnym drukowaniu... produkcji leków etc. ”. Tego typu błąd powtarza się dość regularnie w tekście: patrz strony: 11, 20, 46, 49, 75, 87, 108, 145,

- str. 10, linia 10 od góry – opisując odkrycie Newtona, Autorka cytuje prace z 2011 r. Podobnie z odkryciem Huygensa z XVII w. [18] i odkryciem Maxwella [19] gdzie cytowany jest artykuł J. Karpiuka z 2011 r.,
- str. 15, ostatnia linia – dlaczego cytowane są prace z lat 1996 i 2000 r. o błędnym założeniu struktury *Błękitu Majów*, skoro już w latach 60-ych (poz. [69] z 1967 r.) poznano jego budowę,
- str. 19, Rys. 7 - struktura oznaczona jako *leukoindygo*, nie odpowiada tej podanej na Rys. 11
- str. 24, 14 linia od dołu – inne wymiary cząsteczki indygo niż te podane na str. 26, podobnie na str. 88,
- str. 29, linia 4 od dołu – cytując pracę Barrera z lat czterdziestych Autorka podaje pracę [107] opublikowaną w 2003 r. Podobnie, pisząc o istocie, tzw. efektu sitowo-molekularnego (str. 37, linia 6 od dołu) Autorka cytuje książkę z 1993 r., a nie prace oryginalne. Również opisując typy kształtoselektywności nie cytuje prac źródłowych, ale podaje adresy do publikacji z 2003 r [148] i 2008 r [147]. Cytując pozycje literaturowe odnoszące się do drgań szkieletowych zeolitów (str. 83) nie odwołuje się do oryginalnych prac E. Flanigen, ale cytuje znacznie późniejszą pracę przeglądową, tj. z roku 1999,
- str. 40, ostatnia linia - „...*ich szkieletowym stosunkiem krzemu do glinu...*” zamiast ...*ze stosunkiem szkieletowych atomów krzemu do szkieletowych atomów glinu.*
- str. 62 linia 6 od dołu – *klaty fojazytu?* Intrygująca nazwa „*superkomór/dużych komór*” w strukturze fojazytu. Podobnie na str. 87. W innej części rozprawy Autorka pisze o jedynie „*kłatkach fojazytu*”, co nie jest bynajmniej związane ze zmianą ich wielkości. Należy dodać, że zamiennie stosuje w tekście także bardziej popularne określenie, tj. „*komora*”, (patrz str. 33, 41, 88),
- str. 138, Tab. 22 – niezależnie od jednoznacznych barw preparatów wskazujących na rodzaj użytego barwnika, brak opisu analogicznego do tego na Rys. 24.

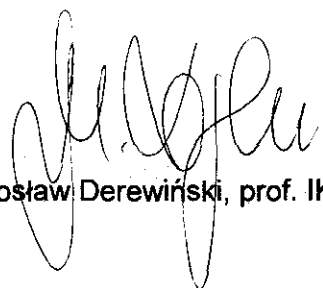
Również kilka mniej istotnych uwag do *Spisu Literatury*, tj.:

- poz. [55] – błąd w nazwisku autora „*Shpeard*”,
- poz. [115] i [116] – wspominając w tekście o wynikach prac przeprowadzonych przez badaczy koncernów koncernów Mobil i Toyoty, cytowane są jedynie prace Mobil Oil Corp. ,
- poz. [158] – chyba *Study in Surface Science and Catalysis*,
- poz. [190] i [191] – inicjały imienia promotora pisane *boldem* (*nie traktuje tego jak błąd, sam bym tak zrobił*),
- poz. [211] – inicjały imion autorów pisane za, a nie przed nazwiskiem,
- poz. [216] – pełne imiona, a nie inicjały jak w przypadku wszystkich pozostałych cytowanych prac.

Wszystkie powyższe uwagi nie mają wpływu na moją **zdecydowanie wysoką ocenę merytorycznej strony pracy mgr A. Zywert**. Pragnę podkreślić – o czym wspomniałem we wcześniejszej części recenzji - że rozprawę czytałem o dużą przyjemnością często odnosząc wrażenie, że mam przed sobą książkę popularno-naukową, a nie ściśle naukowy tekst (co uważam za bardzo pozytywną cechę pracy). Niezależnie od przedstawienia wyników ogromnej liczby doświadczeń, tekst jest przejrzysty, napisany bardzo poprawnie i nieprzeładowany niepotrzebnymi informacjami. Jego lektura stymuluje czytelnika **do prowadzenia własnej analizy wyników, a nie tylko do mechanicznego śledzenia interpretacji dokonanej przez Autorkę**. Na szczególne podkreślenie zasługuje logiczna i przekonująca dyskusja.

**Rozprawa świadczy o dobrym przygotowaniu Autorki do pracy naukowej, bardzo dobrym opanowaniu warsztatu naukowego i łatwości w posługiwaniu się różnorodnymi technikami badawczymi. Przedstawienie wyników uzyskanych w trakcie realizacji pracy w formie 9 publikacji w czasopismach i materiałach konferencyjnych świadczą o ich dużej wartości. Dodatkowo, wyniki te były 18 razy prezentowane w formie ustnych komunikatów podczas międzynarodowych i krajowych konferencji (Autorka niestety nie podaje, ile spośród tych komunikatów prezentowała osobiście).**

Reasumując uważam, że recenzowana praca w pełni odpowiada warunkom stawianym rozprawom doktorskim. Na tej podstawie **wnoszę o dopuszczenie p. mgr Anny Zywert do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Równocześnie chciałbym podkreślić, że **uważając recenzowaną pracę za bardzo dobrą, wnioskuję o jej wyróżnienie**.



Mirosław Derewiński, prof. IKiFP PAN

Kraków 30.05.2012